

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2973874号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月8日

(24) 登録日 平成11年(1999)9月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 G 0 3 F 7/26 5 1 3  
 7/004 5 0 1  
 7/022  
 7/023 5 1 1  
 H 0 1 L 21/027

F I  
 G 0 3 F 7/26 5 1 3  
 7/004 5 0 1  
 7/022  
 7/023 5 1 1  
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-169299  
 (22) 出願日 平成7年(1995)6月12日  
 (65) 公開番号 特開平8-69111  
 (43) 公開日 平成8年(1996)3月12日  
 審査請求日 平成10年(1998)1月22日  
 (31) 優先権主張番号 特願平6-164634  
 (32) 優先日 平6(1994)6月23日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (72) 発明者 岡崎 智  
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社 シリコン電  
 子材料技術研究所内  
 (72) 発明者 西川 和宏  
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社 シリコン電  
 子材料技術研究所内  
 (74) 代理人 弁理士 小島 隆司

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基盤上にレジストパターンを形成した後、レジストパターンを含む基盤表面にメタル層を形成し、次いでレジストパターンを剥離して、上記基盤上に所定のメタルパターンを形成することからなるリフトオフ法によるパターン形成方法において、上記レジストパターンを構成するレジスト層にマイクログループを下記条件Aを満たすように形成することを特徴とするパターン形成方法。

2

条件A

図1又は図2に示すレジスト層プロファイルにおいて、レジスト層のライン幅を $L\mu\text{m}$ 、厚さを $T\mu\text{m}$ とし、マイクログループの切れ込み高さを $A\mu\text{m}$ 、切れ込み深さを $B\mu\text{m}$ とした場合、レジスト層の厚さ $T$ を $20\mu\text{m}$ 以下、上記マイクログループの切れ込みの程度を下記数式〔I〕及び〔II〕  
 【数1】

3

4

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{2}{5}$$

...〔I〕

$$\frac{1}{10} \leq \frac{A}{B} \leq 2$$

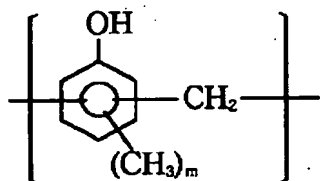
...〔II〕

の範囲に形成する。

\*される繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均  
分子量が2000~10000であるノボラック樹脂

【請求項2】 レジストパターンを、

(1) アルカリ可溶性樹脂として下記一般式(1)で示\*10 【化1】



(1)

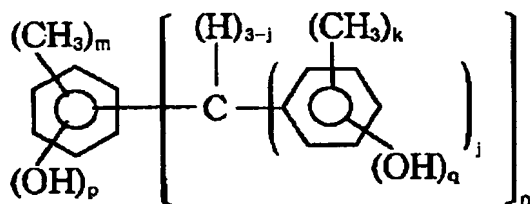
(但し、式中mは0~3の整数である。)

20※は(3)で示される低核体

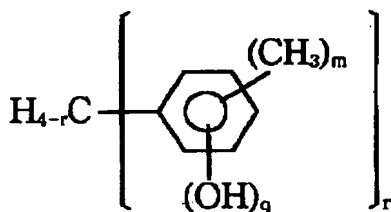
(2) 溶解促進剤としてフェノール性水酸基を有し、か

【化2】

つベンゼン環の数が2~5個である下記一般式(2)又※



(2)



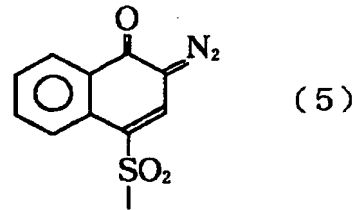
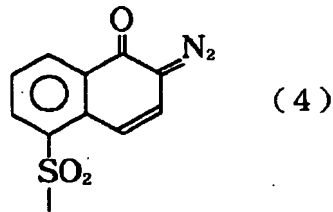
(3)

(但し、式中jは1又は2、k、m、pはそれぞれ0~  
3、nは1~4、qは1~3、rは2又は3の整数で、  
m+p+n≤6、k+q≤5である。)

★れる1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子  
中に有し、エステル化率65%以上の化合物

【化3】

(3) 感光剤として下記一般式(4)又は(5)で示さ★

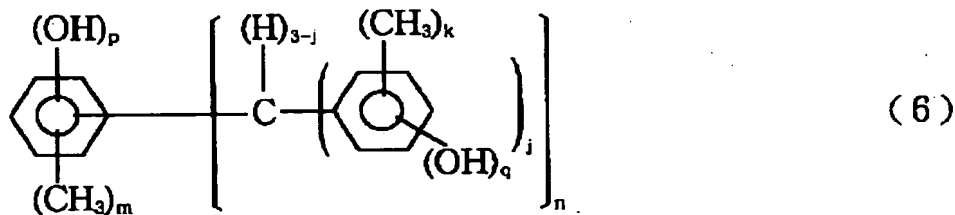


を配合してなるリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物にて形成した請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】 (3)成分の感光剤として、1, 2-キノンジアジドスルホニルクロライドを下記一般式(6)もしくは(7)で示されるバラスト分子又はトリヒドロ\*

\*キシベンゾフェノンもしくはテトラヒドロキシベンゾフェノンに導入することにより得られるものを使用した請求項2記載のパターン形成方法。

【化4】



(但し、式中jは1又は2、k、m、pはそれぞれ0～3、nは1～4、qは1～3、rは2又は3の整数で、 $m+p+n \leq 6$ 、 $k+q \leq 5$ である。)

【請求項4】 (1)成分の配合量が80重量部、

(2)成分の配合量が10～60重量部、(3)成分の配合量が15～60重量部である請求項2又は3記載のパターン形成方法。

【請求項5】 基盤上にポジ型レジスト組成物にてレジスト膜を形成し、露光前又は現像前に100～130℃の温度範囲でベークを行った後、露光、現像して、レジスト層にマイクログループを形成した請求項2、3又は4記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リフトオフ法による加工精度及び信頼性の高い配線パターンを形成することができ、半導体上にアルミニウム電極等の配線パターンを※50

※形成する際などに好適に利用し得るリフトオフ法によるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、半導体上にアルミニウム電極等の配線パターンを形成する際には、ドライエッチングやウェットエッチング等のプロセスが使われていた。具体的なプロセスは、図3に示す通りであり、メタル層スパッタリング、レジストパターンニングを行い、基盤1上に形成されたメタル層2の上にレジストパターン3を形成させた後、レジストパターン3未形成部分のメタル層2をエッチング処理し、次いで剥離液で処理してレジストパターン3を剥離し、配線パターンを形成するものである。

【0003】しかし、上記プロセスは、加工精度の点やメタル層として難エッチング性の金、タンタル等を使用する場合のエッチング操作に問題があり(VSLI製造技術、日経BP社、1989年、p259参照)、この

ため近年では、図4に示すリフトオフ法が使われることが多い。このリフトオフ法は、まずレジストパターンニングにより基盤1上にレジストパターン3を形成させた後、メタル層スパッタリングにより基盤1上及びレジストパターン3上にメタル層2を形成させ、これを剥離液で処理してレジスト剥離するもので、エッチング操作無しで配線パターンを形成することができる。このようにリフトオフ法は、精度良く形成されたレジストパターンを鋳型にしてメタルパターンを形成するため精度の良い加工ができると共に、難エッチング性のメタルでも基盤及びレジスト層上に堆積することができれば、エッチングの必要がないために容易に加工できるという利点を有する。このリフトオフ法で特に重要な役割を果たしているのがレジスト剥離工程で、この工程でレジスト残のないように効率良くレジストを剥離することができれば、リフトオフ法を用いることにより加工精度の向上及び信頼性の向上が期待できる。

【0004】しかしながら、一般的なポジ型レジスト組成物を用いて上記リフトオフ法によりパターンを形成しようとする、レジスト剥離工程がうまく進行しなかったり、またレジスト残が発生したりするため、リフトオフ法の信頼性等に問題があるのが現状であった。

【0005】即ち、この場合の最も大きな問題は、図5に示すとおりであり、ポジ型レジストでは図5-1に示すようにレジストパターン3が順テーパーとなり、そのため、ある程度の異方性を持って飛来してくるメタルのスパッタリング粒子がレジストパターン3の側壁にも付着し(図5-2参照)、このため次工程のレジスト剥離プロセスで剥離液が直接レジストパターン3を攻撃できなくなる可能性が出てくることである。また、側壁に付着したメタル層2が薄く、一部が破壊されて剥離液がレジストパターン3に浸透した場合でも、図5-3に示すようにメタルパターン4が逆テーパー形状になったり、またバリ5が出たり、更にはレジスト残6が発生したりする可能性もあった。

【0006】一方、ポジ型フォトリソレジストの分野では、マイクログループと呼ばれる現象が以前からよく知られている(第39回応用物理学関係連合講演会、講演予稿集No. 2、p517、29p-NA-15、1992年、春季)。このマイクログループは、図1、2において参照符号7で示すように、レジストパターンボトム部に生じる変形で、レジストパターン3が基盤1との界面で内側にくい込み、その上が出張るといった形状を示す現象である。この現象は、未露光部であるはずのパターンのボトム部において、感光剤が崩壊又は消失して溶解が起こるために生じ、感光剤濃度分布が原因と考えられている。

【0007】このような現象が生じたものは、例えば解像力等が優れていてもレジストとして使われることはなく、従っていかにしてマイクログループの生じたレジ

ストの溶解性をコントロールすることによってマイクログループの発生を最小限に食い止めるかがレジスト開発分野における大きなテーマであった。

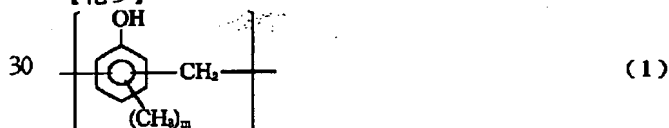
【0008】本発明は特に上記のようなリフトオフ法における問題点を解決するためになされたもので、加工精度及び信頼性の高い配線パターンを形成することができるリフトオフ法による配線パターン形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

10 【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、(1)アルカリ可溶性樹脂として下記一般式(1)で示される繰返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が2000~10000であるノボラック樹脂、(2)溶解促進剤としてフェノール性水酸基を有し、かつベンゼン環の数が2~5個である下記一般式(2)又は(3)で示される低核体、(3)感光剤として下記一般式(4)又は(5)で示される1,2-ナフトキノンジアドスルホニル基を分子中に有し、エステル化率65%以上の化合物を配合してなるポジ型レジスト組成物を用い、特に基盤上にレジスト膜を形成した後、露光前又は現像前に100~130℃の温度範囲でベークを行い、露光、現像して、レジスト層に所定の形状のマイクログループを有するレジストパターンを形成させることがリフトオフ法によるパターン形成方法において有効であることを見出した。

【0010】

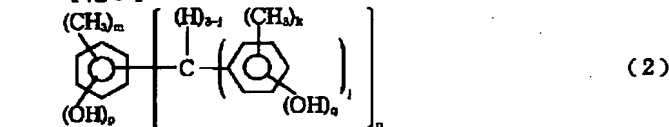
【化5】



(但し、式中mは0~3の整数である。)

【0011】

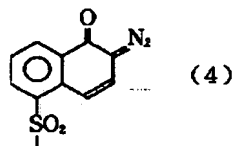
【化6】



(但し、式中jは1又は2、k、m、pはそれぞれ0~3、nは1~4、qは1~3、rは2又は3の整数で、 $m+p+n \leq 6$ 、 $k+q \leq 5$ である。)

【0012】

【化7】



【0013】即ち、本発明では、従来嫌われてきたマイクログループを逆に積極的にレジスト層に発現させ、特に従来のポジ型レジスト組成物で問題になっていたリフトオフ工程に適用しようとするものである。そのプロセスは図6に示すとおりであり、基盤1上に本発明のポジ型レジスト組成物を用いてマイクログループ7を有するレジストパターン3を形成し、これにメタルスパッタリングやメタル蒸着等を行ってメタル層2を形成し、レジスト剥離を行うことで、以下に述べるような数々の利点を生み出すことができる。

(1) レジストパターンボトムに発生したマイクログループ部分へのメタルの付着・堆積がなく、剥離液は直接レジストパターンを攻撃することができ、一定時間内に速やかに均一性良くレジスト剥離ができる。

(2) レジストパターンボトムに発生したマイクログループ部分は、メタル堆積後は空隙として存在し、レジスト剥離の際にコーナー部分でのレジスト残の発生がない。

(3) 最終的に得られるメタルパターンは、矩形性の良好なパターンとすることができる。

【0014】よって、本発明によれば、リフトオフ法において、上述した従来の問題点が生じることなく加工精度及び信頼性の高い配線パターンを形成させることができるものである。

【0015】従って、本発明は、

[A] 基盤上にレジストパターンを形成した後、レジストパターンを含む基盤表面にメタル層を形成し、次いでレジストパターンを剥離して、上記基盤上に所定のメタルパターンを形成することからなるリフトオフ法によるパターン形成方法において、上記レジストパターンを構成するレジスト層にマイクログループを下記条件Aを満たすように形成することを特徴とするパターン形成方法、

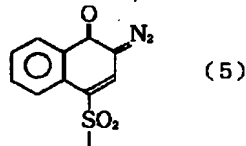
条件A

図1又は図2に示すレジスト層プロファイルにおいて、レジスト層のライン幅を $L\mu\text{m}$ 、厚さを $T\mu\text{m}$ とし、マイクログループの切れ込み高さを $A\mu\text{m}$ 、切れ込み深さを $B\mu\text{m}$ とした場合、レジスト層の厚さ $T$ を $20\mu\text{m}$ 以下、上記マイクログループの切れ込みの程度を上記数式〔I〕及び〔II〕の範囲に形成する。

[B] レジストパターンを、

(1) アルカリ可溶性樹脂として上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2000\sim10000$ であるノボラック樹脂、

(2) 溶解促進剤としてフェノール性水酸基を有し、か\*



\*つベンゼン環の数が2～5個である上記一般式(2)又は(3)で示される低核体、

(3) 感光剤として上記一般式(4)又は(5)で示される1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有し、エステル化率65%以上の化合物を配合してなるリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物にて形成した上記パターン形成方法、及び、

[C] 基盤上に上記ポジ型レジスト組成物にてレジスト膜を形成し、露光前又は現像前に $100\sim130^\circ\text{C}$ の温度範囲でベークを行った後、露光、現像して、レジスト層にマイクログループを形成した上記パターン形成方法を提供する。

【0016】

【数2】

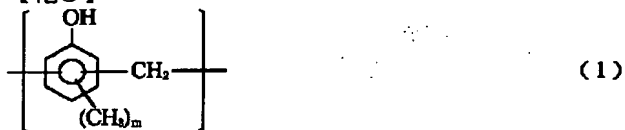
$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{2}{5} \quad \dots \text{〔I〕}$$

$$\frac{1}{10} \leq \frac{A}{B} \leq 2 \quad \dots \text{〔II〕}$$

【0017】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明のリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2000\sim10000$ であるノボラック樹脂を使用する。

【0018】

【化8】



(但し、式中 $m$ は0～3の整数である。)

【0019】上記式(1)のノボラック樹脂は、下記一般式(8)で示されるフェノール類、具体的には $o$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾールなどの少なくとも1種とアルデヒド類とを通常の方法で縮合させることにより合成することができる。

【0020】

【化9】



(但し、式中 $m$ は0～3の整数である。)

【0021】この場合、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアル

11

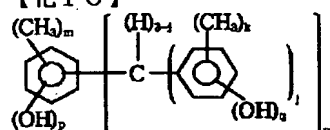
デヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが好適である。なお、上記式(8)のフェノール類とアルデヒド類との使用割合は、モル比で0.3～2の割合が好ましい。

【0022】上記アルカリ可溶性樹脂の平均分子量は、上述したように、ポリスチレン換算重量平均分子量で2000～10000、好ましくは3000～7000の範囲である。ポリスチレン換算重量平均分子量が2000より小さいとレジスト膜の耐熱性が実用レベルに達せず、逆に10000を超えるとレジスト膜の解像力が低下する。

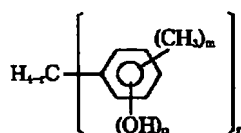
【0023】次に、溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有し、かつベンゼン環の数が2～5個である下記一般式(2)又は(3)で示される低核体を配合する。

【0024】

【化10】



20



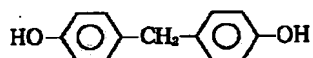
12

(但し、式中jは1又は2、k、m、pはそれぞれ0～3、nは1～4、qは1～3、rは2又は3の整数で、 $m+p+n \leq 6$ 、 $k+q \leq 5$ である。)

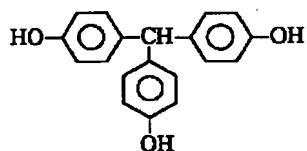
【0025】上記低核体のベンゼン環の数は2～5であり、2に満たないとレジスト膜の耐熱性を極端に劣化させ、5を超えるとマイクログループの発現が困難になる。このような低核体として具体的には、下記のもの挙げられる。

【0026】

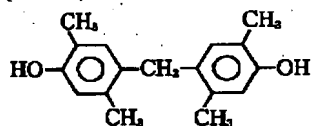
【化11】

13  
(C-1)

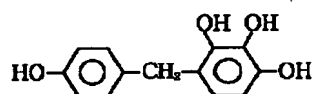
(C-3)



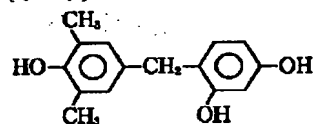
(C-5)



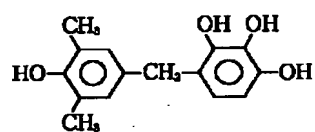
(C-7)



(C-9)

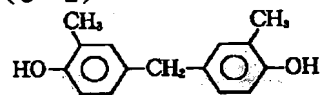


(C-11)

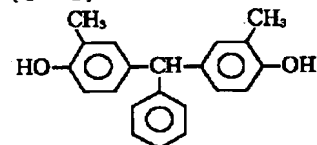


14

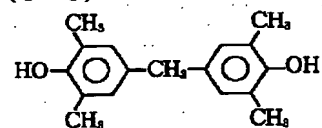
(C-2)



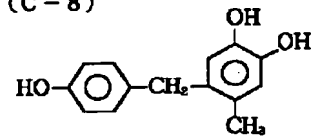
(C-4)



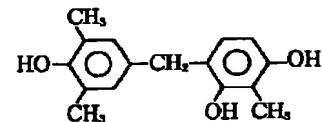
(C-6)



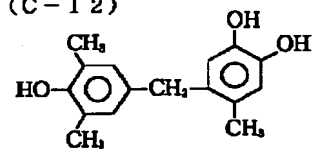
(C-8)

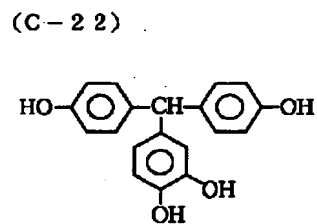
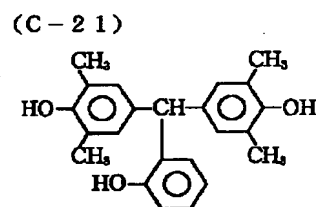
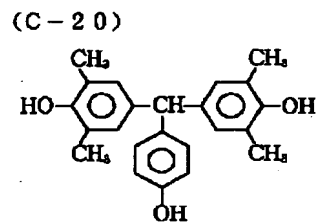
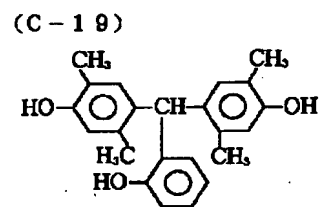
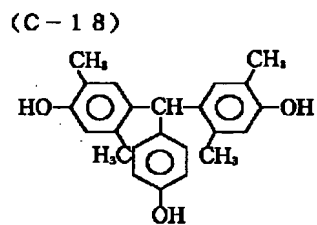
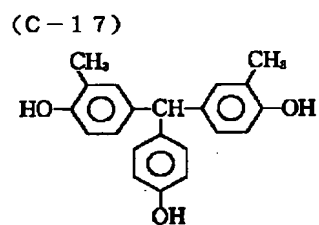
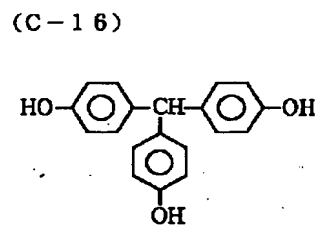
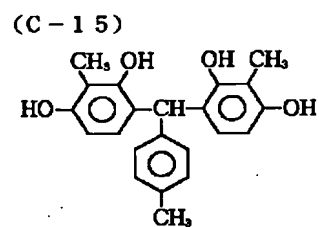
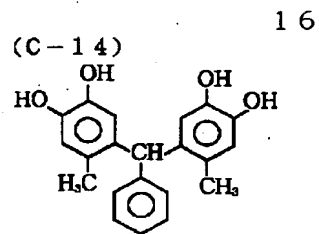
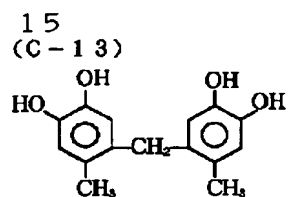


(C-10)

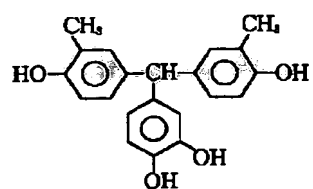
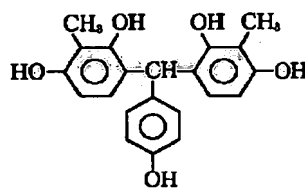


(C-12)

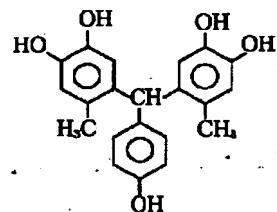




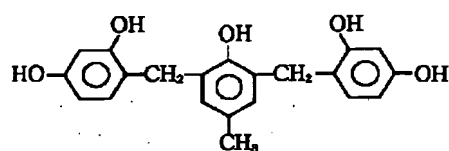


17  
(C-23)18  
(C-24)

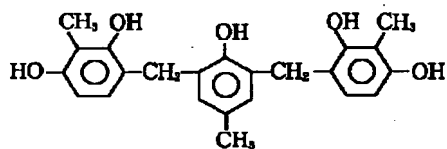
(C-25)



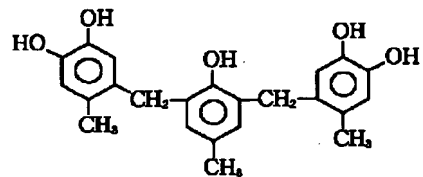
(C-26)



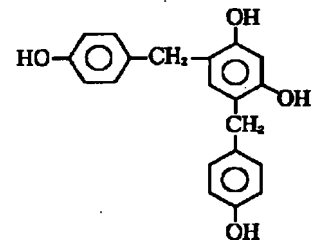
(C-27)



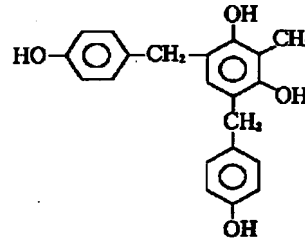
(C-28)

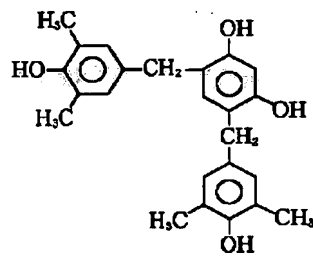


(C-29)



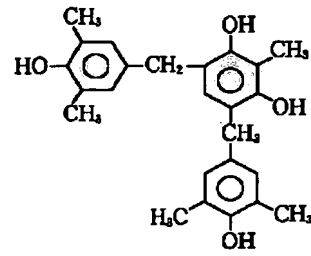
(C-30)



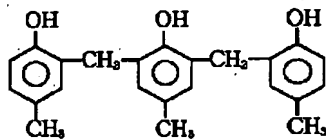
19  
(C-31)

(C-32)

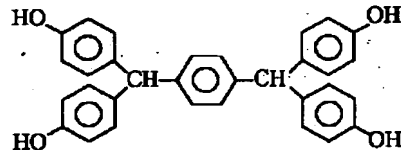
20



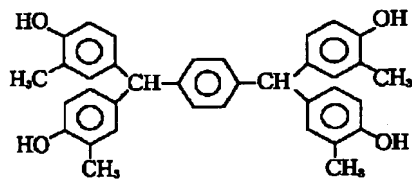
(C-33)



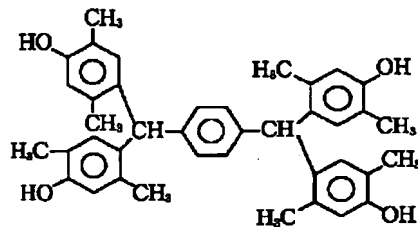
(C-34)



(C-35)



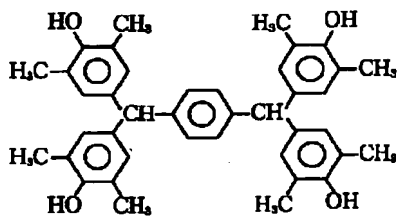
(C-36)



【0030】

【化15】

(C-37)

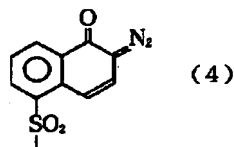


\*【0031】本発明では、感光剤として下記一般式(4)又は(5)で示される1, 2-ナフトキノンジアドスルホニル基を分子中に有するエステル化率65%以上の化合物を配合する。

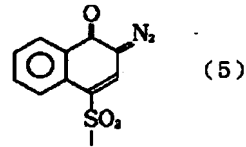
【0032】

【化16】

\* 40



(4)



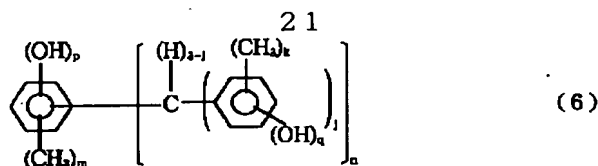
(5)

【0033】上記1, 2-ナフトキノンジアドスルホニルクロライドを下記一般式(6)もしくは(7)で示されるバラスト分子又はトリヒドロキシベンゾフェノンもしくはテトラヒドロキシベンゾフェノンに導入す※50

※ることにより得られるものが好適に使用できる。

【0034】

【化17】



(但し、式中jは1又は2、k、m、pはそれぞれ0～3、nは1～4、qは1～3、rは2又は3の整数で、 $m+p+n \leq 6$ 、 $k+q \leq 5$ である。)

【0035】この場合、導入方法としては、1，2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール性OH基との塩基触媒による脱塩酸縮合反応を用いることが好ましく、式(6)、(7)のバラスト分子、トリ又はテトラヒドロキシベンゾフェノンのフェノール性OH基の65%以上を置換したものが好適に用いられる。

【0036】上記1，2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有する化合物のエステル化率は、上述のように65%以上、好ましくは66～100%であり、65%に満たないとマイクログループの発現が困難になる。

【0037】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂80部(重量部、以下同様)に対して上記式(2)又は(3)で示されるフェノール性水酸基を有するベンゼン環の数が2～5の低核体を10～60部、特に20～40部、上記式(4)又は(5)で示される1，2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するエステル化率65%以上の化合物を15～60部、特に25～40部配合することが好ましい。低核体の配合量が10部に満たないとマイクログループの発現が困難になる場合があり、60部を超えるとパターンが溶けて流れてしまう場合がある。また、1，2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有する化合物の配合量が15部に満たないとマイクログループの発現が困難になる場合があり、60部を超えると感度が低下し、スカムの発生が顕著になる場合がある。

【0038】本発明のリフトオフ法によるパターン形成方法は、適宜なレジスト組成物を使用して基盤上にレジスト膜を形成し、露光、現像して所用のレジストパターンを形成した後、蒸着、スパッタリング等の適宜な方法で上記基盤表面(レジストパターン上及び基盤のレジストパターン未形成部分)に金、タンタル等の金属層を形成し、次いで上記レジストパターンを適宜な剥離液で剥離して、基盤上に所定の金属パターンを形成するリフトオフ法において、上記レジストパターンを構成するレジスト層にマイクログループを形成し、このマイクログループを有するレジストパターン上に上述したように金属層を形成した後、マイクログループを有するレジストパターンを剥離するものである。

22

【0039】この場合、マイクログループは、図1、2に示すように四角溝状又は三角溝状などの形状に形成され得るが、その寸法は、図1又は図2に示すレジスト層プロファイルにおいて、レジスト層3のライン幅を $L \mu\text{m}$ 、厚さを $T \mu\text{m}$ とし、マイクログループ7の切れ込み高さを $A \mu\text{m}$ 、切れ込み深さを $B \mu\text{m}$ とした場合、レジスト層3の厚さ $T$ を $20 \mu\text{m}$ 以下、上記マイクログループ7の切れ込みの程度を下記数式〔I〕及び〔I'〕、より好ましくは〔I'〕及び〔I I'〕の範囲に形成するようにすることが好ましい。

【0040】

【数3】

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{2}{5} \quad \dots \text{〔I〕}$$

$$\frac{1}{10} \leq \frac{A}{B} \leq 2 \quad \dots \text{〔II〕}$$

$$\frac{1}{10} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{1}{5} \quad \dots \text{〔I'〕}$$

$$\frac{1}{5} \leq \frac{A}{B} \leq 1 \quad \dots \text{〔II'〕}$$

【0041】 $A/T$ が $1/20$ より小さいと切れ込みが少なくてリフトオフ法の剥離工程での効果が薄れる場合が生じ、 $2/5$ より大きいとパターンが根元から折れたり流れてしまったりし易くなる場合が生じる。一方、 $A/B$ が $1/10$ より小さいと基盤との密着性が悪く、パターンが流出し易くなり、2より大きいと切れ込み部分にも金属が付着し易くなり、金属付着工程後のレジスト剥離が困難になる場合がある。

【0042】ここで、上記レジスト組成物としては、上記の如きマイクログループを形成し得るものであればいずれのものでもよいが、特に上述した本発明に係るリフトオフ用のポジ型レジスト組成物を使用することが最適であり、このレジスト組成物を用いることにより、上記のマイクログループを効果的に形成することができる。つまり、従来においては、上記ポジ型レジスト組成物は、マイクログループを発生させるものとして忌避されていたものであるが、逆に本発明ではこのレジスト組成物が効果的に使用されるものである。

【0043】本発明のポジ型レジスト組成物を使用する場合、特にレジスト膜を形成した後、露光前又は現像前に $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度でベークすることが有効であり、これによりマイクログループをより効果的に発生させることができる。なお、レジスト膜の上記ベークは、プリベーク工程又はポストエクスポージャーベーク工程のいずれかの段階で行うことができる。ここで、上記ベーク温度が $100^\circ\text{C}$ に満たないとマイクログループは発生せず、 $130^\circ\text{C}$ を超えるとレジスト剥離が困難になる場合が生じる。より好適なベーク温度は $100 \sim 120^\circ\text{C}$ である。

【0044】

23

【発明の効果】本発明によれば、リフトオフ法により加工精度及び信頼性の高い配線パターンを形成し得るものである。

## 【0045】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下において部はいずれも重量部である。

【0046】また、各例においてレジストの諸性能の評価は下記の方法によって行った。

(1) アルカリ可溶性樹脂の平均分子量Mw  
東洋ソーダ社製GPCカラム(G2000H<sub>8</sub>2本、G3000H<sub>8</sub>3本、G4000H<sub>8</sub>1本)を用い、流量1.5ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で単分散ポリスチレンを標準としてGPC法によって測定した。

(2) アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解度  
アルカリ可溶性樹脂を固形分35%にしてFCA溶媒に溶解させ、6" Siウエハーに2000回で塗布し、90℃×90分ホットプレート上でソフトベークし、約3μm膜厚の樹脂膜を得た。これを大日本スクリーン社製現像プロセスモニター(PMS-601)にかけ、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で現像し、残膜が零となるまでの時間を測定し、初期膜厚をこの残膜零となった時間で割り、アルカリ溶解度をオングロトローム/秒(Å/sec)で表示した。

(3) エステル化率  
上記一般式(6)又は(7)で表される化合物のフェノール性OH基1個当たりの分子量(化合物の分子量を1分子中のOH基の個数で割った値)をOH価と定義し、このOH価をOH基1個当たりの仮想の分子量と考え、ここに導入する1,2-キノジアジドスルホニル基の割合を仕込時のモル数で考えた時の割合とした。

(4) レジスト膜厚  
大日本スクリーン社製スピンコーター(SKW-636\*

24

\*-BV)を用い、HMDS処理をしたSiウエハー上に調製したレジスト組成物を塗布し、90℃×90分、ホットプレート上でソフトベークした後、ナノスペックM210(商品名:光学的膜厚測定装置)でレジスト膜厚を測定した。

(5) 最適露光量E<sub>op</sub>

ニコン社製i線(365nm)露光装置X/SR-1755i7A(レンズの開口径NA=0.50)で露光時間を変化させて露光した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の2.38%水溶液を現像液として用い、23℃×65秒間のパドル現像を行い、純水リンスをした後、スピンドライを行った。次いで、日立製作所社製電子顕微鏡(S-4100)にて10μmラインアンドスペースパターンを1:1の比率の幅に形成していた時の露光エネルギーを最適露光量E<sub>op</sub>(感度)と定義し、求めた。

【0047】〔合成例1〕アルカリ可溶性樹脂の合成  
攪拌機、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコにp-クレゾール64.9g(0.60モル)、m-クレゾール43.3g(0.40モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液44.6g(0.55モル)及び重縮合触媒としてシュウ酸2水和物0.30g(2.4×10<sup>-3</sup>モル)を仕込み、フラスコをオイルバスに浸し、内温を100℃に保持し、1時間重縮合を行った。

【0048】反応終了後、500mlのMIBK(メチルイソブチルケトン)を加え、30分間攪拌した後、水層を分離し、MIBK層に抽出された生成物を300mlの純水で5回水洗し、分液した後、エバポレーターにて4mmHgで150℃の減圧ストリップを行った。この結果、ノボラック樹脂A-1を87g回収できた。

【0049】また、表1に示すように原料フェノール類とホルムアルデヒドを用いてノボラック樹脂A-1と同様に合成し、表1に示す収量でノボラック樹脂A-2~4を得た。

## 【0050】

【表1】

アルカリ可溶性樹脂	原料フェノール類(モル)			ホルムアルデヒド(モル)	収量(g)
	p-クレゾール	m-クレゾール	3,5-キシレノール		
A-1	0.60	0.40	—	0.55	87
A-2	0.25	0.55	0.25	0.60	91
A-3	0.40	0.50	0.10	0.56	90
A-4	0.50	0.50	—	0.70	92

【0051】〔合成例2〕1,2-キノジアジド化合物の合成

遮光下で攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに表2に示すレゾルシン誘導体10.0g(119ミ※50

※リモル)と1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロライド24.0g(89.2ミリモル)を200gの1,4-ジオキサンに溶かした。フラスコを25℃以下にコントロールするため、ウォーターバスに浸

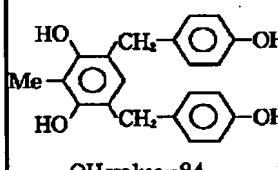
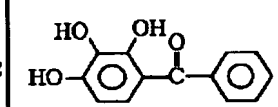
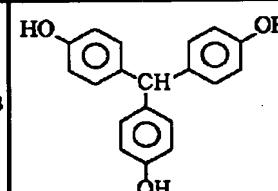
し、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン (DABCO) 10.50gを1, 4-ジオキサン100gに溶解した触媒を滴下ロートを用いて滴下した。その後、析出したDABCO塩酸塩を濾過して取り除き、濾液を0.12N塩酸水1800g中に攪拌しながら滴下し、再沈させた。これを更に濾過し、再沈澱物を300mlの酢酸エチル中に抽出し、100gの純水で5回水洗分液した。これを更にエバポレーターにて40℃以下でストリップし、26gの1, 2-キノンジアジド化\*

\* 化合物B-1を得た。

【0052】また、表2に示すレゾルシン誘導体及び1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドを用いて上記1, 2-キノンジアジド化合物B-1と同様に合成し、表2に示す収量で1, 2-キノンジアジド化合物B-2, 3を得た。

【0053】

【表2】

	母核となるレゾルシン誘導体		1,2-キノンジアジドスルホニルクロライド		収 量
	構 造	重 量	種 類	重 量	
B-1	 OH value=84	10.0g (119 mmol)*	1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロライド	24.0g (89.2 mmol)	26.0g
B-2		10.0g (130 mmol)*	1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド	35.0g (130 mmol)	41.0g
B-3		10.0g (103 mmol)*	1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド	23.5g (87.6 mmol)	31.0g

\* OH 価を分子量と仮想してモル計算した。

【0054】〔実施例1～10〕表3に示すアルカリ可溶性樹脂80部に対し、表3に示すように1, 2-キノンジアジド化合物、溶解促進剤及び溶剤を加えて混合し、均一溶液とした後、孔径0.2μmのメンブランフィルターにて濾過し、ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0055】得られたレジスト溶液を6" シリコンウェハー上に塗布し、90℃×90秒間のソフトバークを行い、厚さ3.0μmのレジスト膜を形成した。

【0056】次に、レクチルを介して波長365nm (i線)の放射線を照射し、120℃×90秒間のPEB (ポストエクスポージャーバーク)を行った後、※

※現像、純水リンス、乾燥を行った。得られたレジストの性能評価を上記方法で行い、また10μmL/Sのパターンプロファイルを図1, 2に示したマイクログループの切れ込み量(高さA、深さB)で評価した。結果を表3に示す。

【0057】表3の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物を用いてパターンを形成すると、マイクログループが積極的に発生し、加工精度及び信頼性の高いレジストパターンを形成できることが確認された。

【0058】

【表3】

27

28

実施例	アルカリ可溶性樹脂			1,2-キノンジアジド化合物			溶解促進剤		溶 剤		露光量 Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	A ( $\mu$ m)	B ( $\mu$ m)
	タイプ	Mw	アルカリ 溶解度	タイプ	エステル 化率	添加量 (部)	タイプ	添加量 (部)	種 類	添加量 (部)			
1	A-1	2500	1000 A/sec	B-1	75%	25	C-3	25	ECA	260	180	0.55	0.75
2	A-1	2500	1000 A/sec	B-2	100%	25	C-8	25	ECA	260	150	0.65	0.75
3	A-1	2500	1000 A/sec	B-3	85%	25	C-17	25	ECA	260	180	0.50	1.20
4	A-2	3500	400 A/sec	B-1	75%	30	C-25	22	PGMEA	260	220	0.40	0.50
5	A-2	3500	400 A/sec	B-2	100%	30	C-28	35	PGMEA	290	150	0.75	3.20
6	A-3	3000	800 A/sec	B-1	75%	35	C-34	22	MMP	274	280	0.50	1.50
7	A-3	3000	800 A/sec	B-2	100%	35	C-34	30	MMP	280	260	0.35	2.20
8	A-3	3000	800 A/sec	B-3	85%	35	C-34	35	ECA	300	250	0.75	3.80
9	A-4	6500	200 A/sec	B-1	75%	30	C-3	25	ECA	280	220	0.40	0.75
10	A-4	6500	200 A/sec	B-2	100%	30	C-3	30	EL	280	180	0.50	1.75

\* ECA : エチルセロソルブアセテート  
 PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 MMP : 3-メトキシメチルプロピオネート  
 EL : エチルラクテート

【0059】〔実施例11~20〕日電アネルバ社製真空蒸着装置(EVD-500)を用いて、実施例1~10で形成したパターン上に、Auを5000Å厚で形成した後、アセトン溶剤中に15分間浸し、レジスト剥離を行った。残って形成されたAuのパターンを電子顕微鏡にて観察し、レジスト残及びAuのバリの有無を確認したところ、いずれもレジスト残がなく、Auのバリも発生しないものであった。

【0060】〔比較例1~4〕アルカリ可溶性樹脂80部に対し、表4に示すように1,2-キノンジアジド化合物、溶解促進剤及び溶剤を加えて混合し、均一溶液とした後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターにて濾過し、ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0061】得られたレジスト溶液を6"シリコンウェハー上に塗布し、90℃×90秒間のソフトベークを行い、厚さ3.0 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。

\*【0062】次に、レクチルを介して波長365nm(i線)の放射線を照射し、120℃×90秒間のPEBを行った後、現像、純水リンス、乾燥を行った。得られたレジストの性能評価を上記方法で行い、また10 $\mu$ mL/Sのパターンプロファイルの評価したところ、図1,2に示したマイクログループの切れ込みはいずれも全く発現しなかった。

30 【0063】次に、得られたパターン上に、真空蒸着装置EVD-500を用いて、Auを5000Å厚で形成した後、アセトン溶剤中に15分間浸し、レジスト剥離を行った。結果を表4に示すが、いずれもレジスト剥離ができなかったり、レジスト剥離ができてレジスト残が残ったりして結果は不良であった。

【0064】

【表4】

比較例	アルカリ可溶性樹脂			1,2-キノンジアジド化合物			溶解促進剤		溶 剤		露光量 Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	A ( $\mu$ m)	B ( $\mu$ m)	レジスト剥離	レジスト残	Auパターンのバリ
	タイプ	Mw	アルカリ 溶解度	タイプ	エステル 化率	添加量 (部)	タイプ	添加量 (部)	種 類	添加量 (部)						
1	A-2	3500	400 A/sec	B-1	75%	29	なし	なし	PGMEA	200	370	0	0	NG	—	—
2	A-2	3500	400 A/sec	B-1	75%	29	C-25	5	PGMEA	210	340	0	0	OK	有	有
3	A-2	3500	400 A/sec	B-1	50%	30	C-25	22	PGMEA	260	210	0	0	OK	有	有
4	A-4	6500	200 A/sec	B-2	100%	25	C-3	8	EL	230	230	0	0	OK	有	有

【図面の簡単な説明】

※50※【図1】マイクログループが形成されたレジスト層の一

29

例を示す断面図である。

【図2】マイクログループが形成されたレジスト層の他の例を示す断面図である。

【図3】エッチングプロセスを示す概略図である。

【図4】リフトオフ法によるレジストパターンの形成方法を示す概略図である。

【図5】従来のポジ型レジスト組成物を使用してリフトオフ法でレジストパターンを形成した場合の状態を示す概略図である。

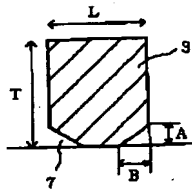
30

【図6】本発明のポジ型レジスト組成物を使用してリフトオフ法でレジストパターンを形成した場合の状態を示す概略図である。

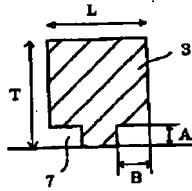
【符号の説明】

- 1 基盤
- 2 メタル層
- 3 レジストパターン
- 4 メタルパターン
- 7 マイクログループ

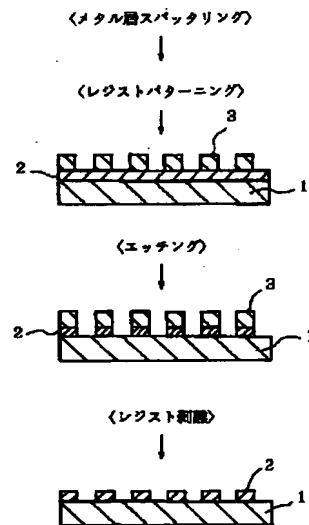
【図1】



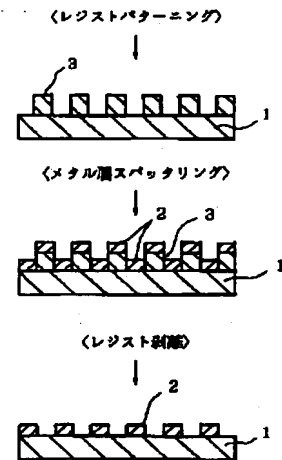
【図2】



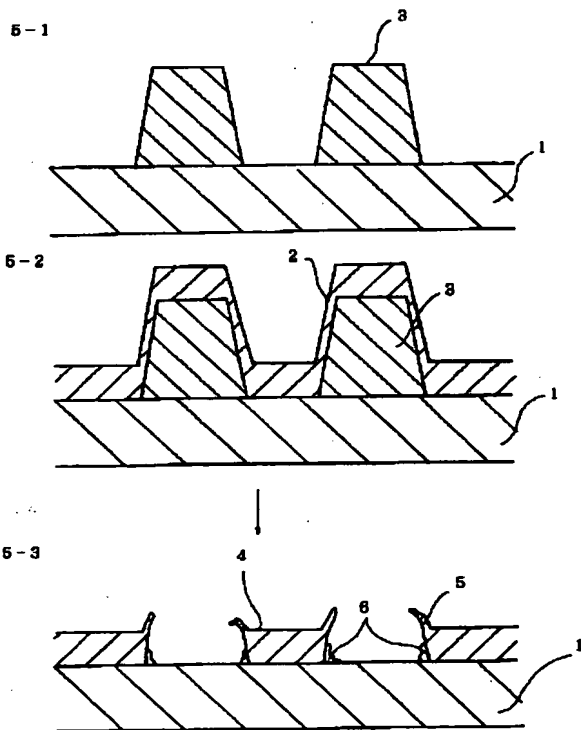
【図3】



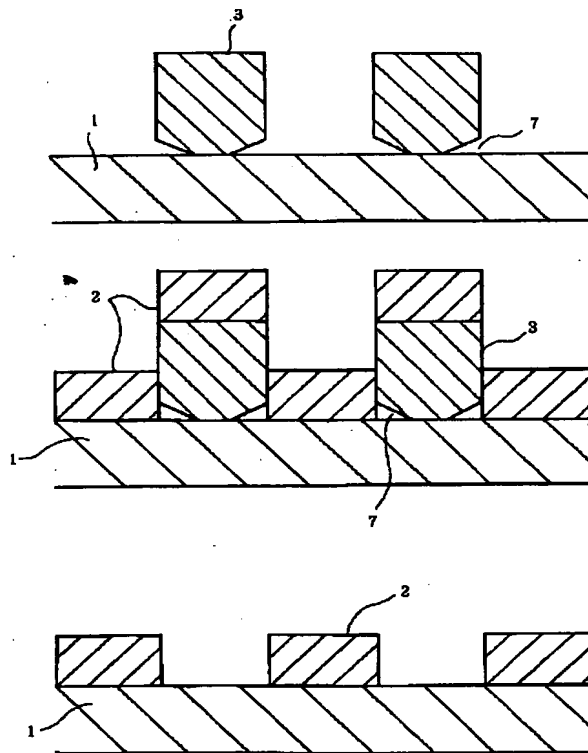
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/3205

識別記号

FI

H01L 21/88

G

(72) 発明者

小林 優

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社 シリコン電  
子材料技術研究所内

(72) 発明者

小林 美貴

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社 シリコン電  
子材料技術研究所内

(72) 発明者

梅村 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社 シリコン電  
子材料技術研究所内

(72) 発明者

石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社 合成技術研  
究所内

(56) 参考文献

特開 平6-67418 (JP, A)  
 特開 平4-299348 (JP, A)  
 特開 平4-11260 (JP, A)  
 特開 平3-230164 (JP, A)  
 特開 平6-59445 (JP, A)  
 特開 平5-204143 (JP, A)  
 特開 平4-122938 (JP, A)  
 特開 平5-323605 (JP, A)  
 特開 平2-10350 (JP, A)  
 特開 平3-236216 (JP, A)  
 特公 平3-35654 (JP, B2)



(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

G03F 7/26

G03F 7/004

G03F 7/022

G03F 7/023

H01L 21/027

H01L 21/3205